

水素ガス吸収性と絶縁油組成との関係

中央技術研究所 潤滑油研究所 機械・加工・基油グループ かみしま しょうた
上島 祥太



1. 緒言

電気絶縁油は、変圧器等の高電圧電気機器内部の絶縁、冷却を主目的として封入される油である。電気絶縁油に望まれる性質の1つにガス吸収性というものがあるが、これは油入電気機器内部での部分放電発生時に電気絶縁油や絶縁紙が分解して発生する水素等の気体を吸収することで、絶縁破壊を防ぐことに繋がる重要な性質である。

ガス吸収性と電気絶縁油の組成に関するいくつかのパラメータの間には相関性があることが知られており、例えば、芳香族炭化水素類の含有率が高いほどガス吸収性が高くなることはよく知られている^{1) 2)}。しかし、電気絶縁油、特に鉱油系電気絶縁油には芳香族炭化水素類以外に、パラフィン分(脂肪族直鎖炭化水素類)、ナフテン分(脂肪族環状炭化水素類)といった炭化水素類が含まれており、これらもガス吸収性に影響を及ぼすと考えられるが、その影響について検討された例はほとんどない。

本報告では、電気絶縁油の組成とガス吸収性との詳細な関係を調べ、試料油の組成分析結果からガス吸収性の程度を推測する式の作成を目的とした検討について記述する。

2. ガス吸収性の評価法

ガス吸収性の評価法として、ガス吸収試験があり、ASTM(American Society for Testing and Materials)、IEC(International Electrotechnical Commission)といった国際的な機関によって試験法が規格化されており^{1) 3) 4)}、日本国内では石油学会絶縁油部会(現 石油学会製品部会絶縁油分科会)から絶縁油部会法として試験法が出されている⁵⁾。いずれの試験法も試験原理は共通しており、特定のガス(主に水素)雰囲気下、電気絶縁油に高電圧電流を印加し、電気エネルギーにより電気絶縁油が気相のガスを吸収するか、または電気絶縁油が分解反応を起こして分解ガスを放出するかを判定し、ガスの吸収または発生量を定量するといった内容である。前述したように、電気絶縁油にはガスを吸収する性質(ガス吸収性)が望まれる。

本検討では、ガス吸収性の評価に ASTM D2300-08³⁾(以下、ASTM 法と記述)を用いた。ASTM 法では測定

結果をガス化傾向度($\mu\text{L}/\text{min}$)で示し、ガス化傾向度が負の値のときはガス吸収性、正の値のときはガス放出性と判定する。

3. 絶縁油の組成とガス吸収性の関係

3.1 モデル化合物による検討

炭化水素構造とガス吸収性の関係を調べる目的で、炭素数が同じ10であり、芳香族分、ナフテン分、パラフィン分を含む化合物にあたるテトラリン(テトラヒドロナフタレン)、デカリン(デカヒドロナフタレン)、デカンのガス吸収性を ASTM 法により測定した。結果を図1に示す。テトラリンは芳香族性が強いのでガス化傾向度が非常に小さい、つまり強いガス吸収性を示し、逆にデカリン、デカンはガス化傾向度が大きく、ガス放出性であった。同じガス放出性であったデカリンとデカンを比較すると、ナフテンにあたるデカリンの方が、パラフィンにあたるデカンよりもガス化傾向度が大きく、ガス放出性が強いことがわかった。

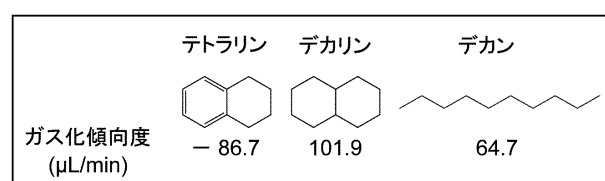


図1 炭化水素タイプ別水素ガス化傾向度測定結果

3.2 %C_Nとガス吸収性の関係と、ガス化傾向度の推測式の設定

電気絶縁油の組成とガス吸収性の関係については過去にも検討が行われており、n-d-M 環分析により計算される芳香族分の多寡の指標である %C_A が高いほどガス吸収性が高くなることが報告されている²⁾。n-d-M 環分析とは、試料油の密度、動粘度、屈折率、硫黄分量から、芳香族分、ナフテン分、パラフィン分に属する炭素原子の割合を %C_A、%C_N、%C_P として計算する手法であり、%C_A、%C_N、%C_P の合計は100となる。

前述したが、鉱油系絶縁油には、芳香族分の他に、ナフテン分、パラフィン分といった脂肪族炭化水素類が含まれており、これらの含有量もガス吸収性に影響を及ぼすと考

えられる。前項のモデル化合物を使用した検討結果より、種々の炭化水素の混合物である鉱油系絶縁油もナフテン分の含有率(%C_N)が高いとガス放出性が高くなると推測されるため、モデル油を使用して検証を行った。芳香族分含有量の影響を極力除外するため、%C_Aを一定値に固定し、%C_Nを変えたモデル油を調合し、ASTM法によりガス吸収試験を行った。モデル油の調合には、パラフィン、ナフテン源として鉱油を、芳香族源としてアルキルジフェニルエタン(以下、ADPE)及び直鎖アルキルベンゼン(以下、LAB)を用いた。

図2に芳香族源にADPE及びLABを用いて、%C_Aを5、10、15、20程度に固定し、%C_Nを変えたモデル油のガス吸収試験結果を示す。%C_Aを固定した場合、%C_Nが高くなるほどガス化傾向度Gが大きくなる傾向を示すことが確認され、この傾向は前項で示したモデル化合物を用いた検討結果と一致するものである。図2中に各系の線形1次回帰線の式及び相関係数Rを示したが、Rはいずれの系においても0.98以上となることから、%C_Aを固定した系において、%C_NとGは高い相関性を示すことが確認された。また、芳香族源がADPEとLABで異なる場合でも、%C_A、%C_Nが同程度ならばGは同水準になることがわかった。ただし、LABを使用した%C_A=20の系ではガス吸収量が非常に多く、規定の試験時間60分までに測定限界を超えたため、測定ができた時間までの測定値から60分値を外挿により求め、ガス化傾向度を計算した。そのため、LABを使用した%C_A=20の系では誤差が大きくなり、ADPEを使用した%C_A=20の系とGの傾向が異なっているものと思われる。

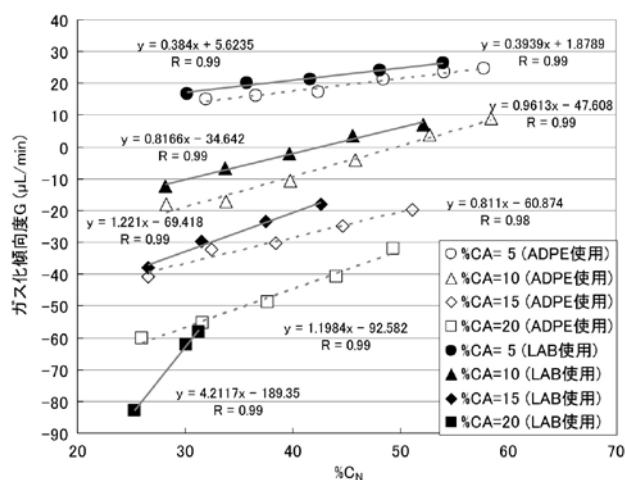


図2 %C_Nとガス化傾向度Gの関係

図2のグラフを見ると、Gの値は、大きくは%C_Aの値によって決まり、細かいオーダーは%C_Nの値によって決まっているように見える。そこで、試料油の%C_Aと%C_Nの値からASTM法のガス化傾向度Gを推測できる式を立てることを検討した。同程度の%C_A、%C_Nであっても芳香族

源(ADPEまたはLAB)が異なるとわずかに結果に差があることから、Gの値は%C_A、%C_Nのみで決まるわけではなく別のファクターが存在するものと思われるが、今回検討した範囲ではその影響は小さいと考え無視して考察した。まず、図2から、%C_Aが一定ならばGは%C_Nと比例関係にあることがわかる。さらに、Gと%C_Nとの比例関係を表す直線は、%C_Aが高いほど傾きが大きく、切片は小さくなっている。このことから、直線の傾き及び切片はいずれも%C_Aの関数であると推測される。以上の考察から、Gを%C_A及び%C_Nの関数と見なし、下記の推測式1を設定し、実測値との整合性を確認した。

$$G(a, n) = f(a) \times n + g(a) \cdots (\text{推測式 1})$$

ここで、aは%C_Aを、nは%C_Nを示し、f(a)及びg(a)はaの関数で、それぞれ推測式1の傾きと切片を示し、G(a, n)は推測式1から計算されるガス化傾向度(μL/min)を示す。

測定誤差が大きいと予想される%C_A=20(LAB使用)の系を除いた各系について、図2に示した線形1次回帰線の傾き及び切片を表1にまとめて示した。

表1 図2中の回帰線のデータ

系	%C _A	回帰線の傾き	回帰線の切片
%C _A =5 (ADPE使用)	5	0.3939	1.8789
%C _A =10 (ADPE使用)	10	0.9613	-47.608
%C _A =15 (ADPE使用)	15	0.811	-60.874
%C _A =20 (ADPE使用)	20	1.1984	-92.582
%C _A =5 (LAB使用)	5	0.3840	5.6235
%C _A =10 (LAB使用)	10	0.8166	-34.642
%C _A =15 (LAB使用)	15	1.221	-69.418

表1中の回帰線の傾きと、回帰線の切片の値を%C_Aに対してプロットすると、図3のようになり、傾きのプロット(◆)、切片のプロット(□)はいずれも%C_Aに対する線形1次関数に見える。そこで、線形1次回帰線を引き、その式を求めたところ、表2のようになった。相関係数Rの絶対値はそれぞれ0.88、0.98であり、表1中の回帰線の傾き、回帰線の切片はそれぞれ%C_Aと良い相関関係にあることがわかる。従って、これらの式を、%C_Aと推測式1の傾き及び切片の関数f(a)及びg(a)と設定した。f(a)、g(a)の式を推測式1に当てはめると、以下の推測式2が得られる。

$$\begin{aligned} G(a, n) &= f(a) \times n + g(a) \\ &= (0.0538a + 0.2119)n + (-6.4056a + 30.69) \\ &= 0.0538an + 0.2119n - 6.4056a + 30.69 \\ &\cdots (\text{推測式 2}) \end{aligned}$$

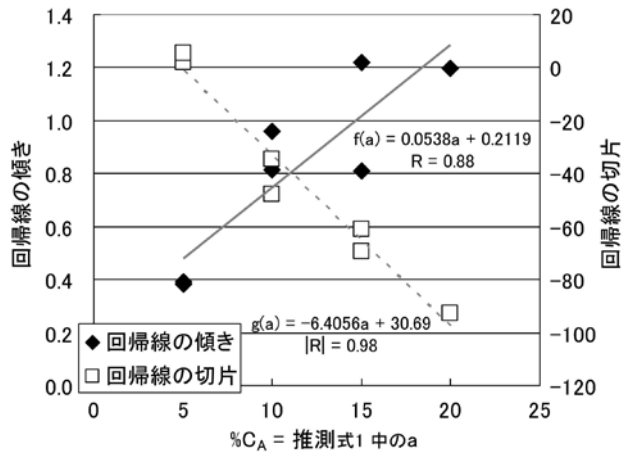


図3 %CAと回帰線の傾き及び切片の関係

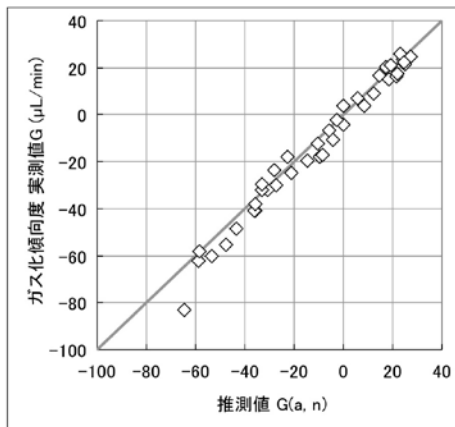
表2 図3中の回帰線のデータ

	回帰線の式	相関係数の絶対値
傾きのプロットの回帰線	$f(a)=0.0538a+0.2119$	0.88
切片のプロットの回帰線	$g(a)=-6.4056a+30.69$	0.98

推測式2の妥当性の確認のため、横軸に推測式2のa、nにモデル油の%CA、%CNを代入した値G(a, n)を、縦軸にASTM法により測定したモデル油のガス化傾向の実測値Gをプロットし、図4の(a)に示す。このプロットが傾き1、切片0の直線(図中の斜め線)に乗っているほど推測値G(a, n)が実測値Gに近いことになる。図4(a)のプロットはこの直線上によく乗っており、G(a, n)は実測値Gと近い値であることがわかる。図4の(b)には市販油のデータを示した。市販油のデータから計算した場合、ばらつきはあるが、G(a, n)は実測値Gとある程度近い値となっていることがわかる。

以上の結果より、推測式2は試料油の%CA、%CNから、一定以上の精度でガス化傾向度を推測できるものと考えられる。

(a) モデル油



(b) 市販油

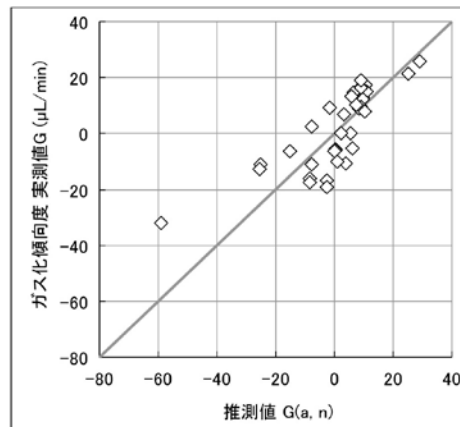


図4 推測値と実測値の関係

4. まとめ

絶縁油の組成とガス吸収性の関係を調べたところ、%CAが一定であれば、%CNが大きくなるほど、ガス放出性が高くなる傾向があることを見出した。

また、試料油の%CAと%CNからガス化傾向度を一定以上の精度で推測する式を設定するに至った。この式は、密度、動粘度、屈折率、硫黄分といった石油製品に一般的な測定項目の数値を用いて、ガス吸収試験という特殊な試験を実施することなく試料油のガス吸収性を推測できるため、製品開発時の迅速なスクリーニング、製造現場での性状確認等に応用できる可能性がある。

本報告内容を第31回絶縁油分科会研究発表会(2011年6月)にて発表したところ⁶⁾、多くの参加者から強い関心が集まった。

5. 参考文献

- 1) 石油学会編, 電気絶縁油ハンドブック, 講談社, 1987年, p181-184
- 2) 長谷川宏ら, “ASTM ガス試験方の検討” 第4回絶縁油分科会研究発表会要旨集, (1984)
- 3) ASTM D2300-08 “Standard Test Method for Gassing of Electrical Insulating Liquids Under Electrical Stress and Ionization (Modified Pirelli Method)”
- 4) IEC60628-1985 “Gassing of insulating liquids under electrical stress and ionization”
- 5) 絶縁油部会技術資料 No.6 “コロナ放電による絶縁油のガス試験方法とこれに関する物理化学特性” (昭和40年2月)
- 6) 上島, 伊藤, 森島, “水素ガス吸収性と絶縁油組成との関係についての検討” 第31回絶縁油分科会研究発表会要旨集, (2011)